

AN 1989-232285 [32] WPIDS
 DNC C1989-103414
 TI Prepn. of bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane(s) - by
 decomposition of
 tetrakis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane(s) without using
 hydrogen acceptors.
 DC A41 B05 E14
 PA (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC
 CYC 1
 PI JP 01168634 A 19890704 (198932)* 4<--
 JP 2516233 B2 19960724 (199634) 4
 ADT JP 01168634 A JP 1987-327202 19871225; JP 2516233 B2 JP
 1987-327202
 19871225
 FDT JP 2516233 B2 Previous Publ. JP 01168634
 PRAI JP 1987-327202 19871225
 AN 1989-232285 [32] WPIDS
 AB JP 01168634 A UPAB: 19970502
 Cyclohexane derivs. of formula (I) are prepd. by
 decomposition of (II)
 without using hydrogen acceptors. Two benzene rings in
 parentheses in
 (II) are on the same carbon in the cyclohexane ring.
 Decomposition of the
 tetrakis-cyclohexane derivs. may be carried out in the
 presence of
 hydrogen transfer catalysts (e.g., Raney Ni, Pd-C, Pt black)
 and
 (in)organic bases (e.g., NaOH, Mg(OH)₂, carbonates, acetates,
 phenoxides,
 etc.) or (in) org. acids (e.g., p-toluenesulfonic acid,
 KHSO₃, AlCl₃,
 etc.). Use of the hydrogen transfer catalysts enabled the
 reaction to
 proceed under mild conditions. The absence of hydrogen
 acceptors favoured
 the formation of the desired products in disproportionation
 reaction of
 the intermediates (III) over the formation of by-prods. 4,
 4'-
 dihydroxyterphenyls.
 USE - (I) are useful as starting m-terials for polymers
 and
 pharmaceutical intermediates.
 Dwg.0/0

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)7月4日
 C 07 C 39/17 7457-4H
 37/52 7457-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの製造方法

⑮特 願 昭62-327202

⑯出 願 昭62(1987)12月25日

⑰発 明 者 三 浦 徹 福岡県大牟田市山下町35番地
 ⑱発 明 者 永 田 輝 幸 福岡県大牟田市白金町154番地
 ⑲出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

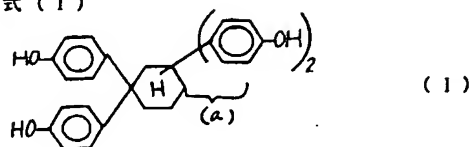
明 細 書

1. 発明の名称

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの製造方法。

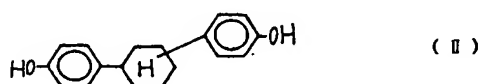
2. 特許請求の範囲

(1)式(1)



(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキサン環炭素と結合。)

で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを水素受容体を使用せずに分解反応させることを特徴とする式(II)

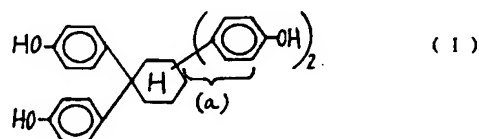


で示されるビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの製造方法。

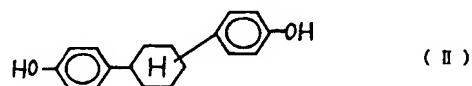
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの製造方法に関する。さらに詳細には式(1)



(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキサン環炭素と結合。)で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを水素受容体を使用せずに分解反応させることを特徴とする式(II)



で示されるビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの製造方法に関する。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキ

サンはポリマー原料あるいは医薬中間体等として有用な化合物である。

〔従来の技術〕

フェノールと1,3-シクロヘキサジエンを触媒存在下に反応させて、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンを得ることは知られている(英国特許1122372('68)等)。

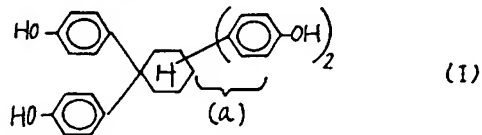
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし上記従来法においては原料として用いる1,3-シクロヘキサジエンが高価であり、工業的に入手も困難であり、有利な方法とは言い難い。

〔問題を解決する為の手段〕

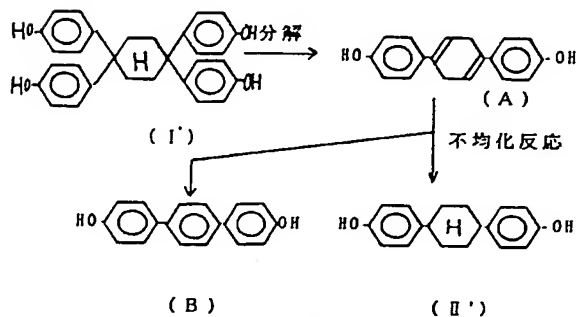
本発明者等は、安価な工業的に入手可能な原料を用いたビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンの製造方法につき鋭意検討し本発明に到達した。

即ち、本発明は式(I)



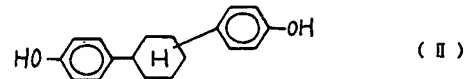
テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンを水素受容体を使用せずに分解反応させることにより、式(II)のビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンを得るものであり、安価で工業的に入手が容易なジヒドロキシベンゼン(カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン)とフェノールより効率的に目的生成物を得ることができる。

この分解反応は次の様に進行する。1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササン(I')を例に挙げて説明すると以下のようになる。



即ち、式(I')化合物が分解されて式(A)で

(式中、2つのベンゼン環(a)は、同一のシクロヘキササン環炭素に結合。)で示されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンを水素受容体を使用せずに分解反応させることを特徴とする式(II)



で示されるビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンの製造方法である。

本発明に於いて原料として使用されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササンは、例えば特開昭56-55328に記載されているようなシクロヘキササンジオンとフェノールを触媒存在下に反応させることにより得ることができる。

また、シクロヘキサジオンは対応するジヒドロキシベンゼン、即ちカテコール、レゾルシン、ハイドロキノンの還元、あるいはシクロヘキササンジオールの酸化等により得ることができる。

本発明は、このようにして得られる式(I)の

示される中間体となり、この化合物(A)が不均化反応を起こして、通常約2:1で目的の(II')と副生物(B)となる。この不均化反応は、水素移動反応であるので、水素移動触媒の使用により、温和な条件で反応を進めることが好ましい。

また、反応系に水素移動触媒と水素受容体を加えることにより、(B)の4,4'-ジヒドロキシターフェニルのみを効率よく製造できることを本発明者らは別に提案したが、本発明方法においては、水素受容体を使用しない。水素受容体の使用は(B)のみへの反応を増し、目的の(II')の収率が低下する。

分解反応においては塩基又は酸触媒が使用される。効率的な分解用触媒は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の如きアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等の如きアルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、フェノキッド、有機弱酸の塩を包含する。

また酸類としては、p-トルエンスルホン酸の

如き、酸、亜硫酸水素カリウムの如き弱酸性の酸塩、塩化アルミニウム、塩化第一すず及びその他の酸性金属塩化物が包含される。

特に好ましい触媒は、水酸化ナトリウム等の強塩基性触媒である。その使用量は通常、式(Ⅰ)のテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンに対し通常0.1~40重量%、好ましくは1~20重量%の範囲である。

本発明方法は水素移動触媒なしでも実施できるが、水素移動触媒を共存させることにより、より高収率で、またより温和な条件で実施できる。

水素移動触媒は公知のものなら特に限定されないが、例えば、ラネーニッケル、還元ニッケル、ニッケルを硅藻土、アルミナ、軽石、シリカゲル、酸性白土などの種々の担体に担持したニッケル担体触媒、ラネーコバルト、還元コバルト、コバルト-担体触媒などのコバルト触媒、ラネー銅、還元銅、銅-担体触媒などの銅触媒、パラジウム黒、酸化パラジウム、コロイドパラジウム、パラジウム-炭素、パラジウム-硫酸バリウム、パラ

ジウム-酸化マグネシウム、パラジウム-酸化カルシウム、パラジウム-アルミナなどのパラジウム触媒、白金黒、コロイド白金、酸化白金、硫化白金、白金-炭素などの白金-担体触媒等の白金触媒、コロイドロジウム、ロジウム-炭素、酸化ロジウムなどのロジウム触媒、ルテニウム触媒などの白金族触媒、七酸化二レニウム、レニウム-炭素などのレニウム触媒、銅クロム酸化物触媒、酸化モリブデン触媒、酸化バナジウム触媒、酸化タングステン触媒、銀触媒などが挙げられる。

これらの触媒の内ではパラジウム触媒等白金族触媒が好ましい。これらの水素移動触媒の使用割合は、前記一般式(Ⅰ)で表されるテトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン1モルに対し前記触媒の金属原子として通常0.001~0.2グラム原子、好ましくは0.002~0.01グラム原子の範囲である。

反応温度は100~400℃、好ましくは150~300℃の範囲で実施するのが良い。反応温度が低い場合は反応速度が小さく、高い場合は副反応が起

こり得策ではない。

本発明方法は気相でも実施することができるが、原料や生成物の融点が高いので、気相反応の場合は300℃以上の高温を必要とし、収率、操作性、エネルギー等の面から液相で実施するのが好ましい。その際、溶媒の存在下に実施するのが良く、具体的には水のほかエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジプロピルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

また、スチレン類、フェノール類、ニトロベンゼン、アセトンの如き水素受容性の溶媒の使用は

副生の4,4'-ジヒドロキシアフェニル類の生成量を高め、その分ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの収率が低下するので好ましくない。

このようにして生成したビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンは、反応終了後の混合物より水素移動触媒を分離したのち、酸析や再結晶等の方法で取り出すことができる。

また、本発明方法に於いて、必ず副生する4,4'-ジヒドロキシアフェニル類は、式(Ⅱ)のビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンと、酸性度、溶解度等が異なるので、pHを調整して酸析を行うことにより、あるいは抽出、再結晶を行うことにより分離することができ、高純度のビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン及び4,4'-ジヒドロキシアフェニルを得ることができる。

以下、実施例によい本発明を具体的に説明する。
(実施例-1)

1,4-シクロヘキサジオンとフェノールを酸

触媒下に反応させて1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを得た。

このようにして得られた1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン45.3g(0.10モル)、苛性ソーダ2.3g、5%パラジウム炭素2.3g、水100 mlを300 mlステンレス製オートクレイブに仕込み、内部を窒素ガスで置換したのち190℃で6時間反応させた。反応終了後、塩酸水でpH=4とし、結晶を分離した。ついでこの結晶をメタノールに加熱溶解し、不溶のパラジウム炭素を分離回収した。メタノールを留去して白色結晶20.4gを得た。HPLCによる1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンの純度65.1%で不純物の大部分は4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニルであった。純度換算収率49.5%であった。

(実施例-2)

1,3-シクロヘキサンジオンとフェノールから1,1,3,3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンを同様に合成した。次に1,1,

4,4-体に替え、この1,1,3,3-体を用いて実施例-1と同様に反応、処理して1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン19.9gを得た。HPLCによる純度63.9%であり、不純物の大部分は4,4'-ジヒドロキシ-m-ターフェニルであった。

純度換算収率47.4%であった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社